



# Síntesis y propiedades de copolímeros de fumarato de diisopropilo/estireno obtenidos por RAFT

M. Pelúas

Grupo Macromoléculas, INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CCT La Plata, La Plata Argentina

peluasmelina@gmail.com

Directoras: T. G. Oberti, M. S. Cortizo

Grupo Macromoléculas, INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CCT La Plata, La Plata Argentina

Tópico: Polímeros

## Resumen

*El diseño de la estructura polimérica está directamente relacionado con las futuras aplicaciones del material a sintetizar. Por ello la búsqueda de sistemas de polimerización que permitan controlar el diseño, la estructura, el peso molecular y el índice de polidispersidad de homo y copolímeros es tan importante. En este sentido surge la polimerización por transferencia adición – fragmentación reversible (RAFT) que es un método muy versátil con respecto a los monómeros susceptibles de polimerización y al rango de temperaturas a emplear en dicha polimerización. Por lo anterior en el presente trabajo se muestran los resultados preliminares de la copolimerización RAFT de un ester fumárico de producción nacional. Este tipo de polimerizaciones requieren de una dupla iniciador/CTA (Agente de Transferencia de Cadena RAFT) adecuada para cada tipo de monómero. En el presente trabajo se diseñó y sintetizó un CTA específico para llevar a cabo la copolimerización de Fumarato de Diisopropilo (FIP) y estireno (St.)*

*Posteriormente se ha realizado la homo y copolimerización RAFT de ambos monómeros a partir del agente de transferencia, previamente sintetizado, bajo diferentes condiciones experimentales con el objetivo de estudiar las mismas sobre las propiedades finales del material sintetizado. Los pesos moleculares ( $M_w$ ) y los índices de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) se determinaron por cromatografía de exclusión molecular.*

*Se observó la dificultad de homopolimerización del monómero FIP bajo las condiciones experimentales estudiadas, sin embargo se logró su copolimerización aleatoria con estireno. Asimismo se están investigando las variables experimentales que influyen en la copolimerización de ambos monómeros de modo de obtener copolímeros de mayor peso molecular y mayor porcentaje de conversión a fin de mejorar los rendimientos de reacción.*

**Palabras clave:** polimerización radical controlada, RAFT, fumarato de diisopropilo, copolímeros

**Keywords:** controlled radical polymerization, RAFT, diisopropyl fumarate, copolymers

## 1. Introducción

Varias técnicas de polimerización permiten un control preciso del peso molecular promedio y la polidispersidad de los polímeros sintéticos, algunas de ellas son: polimerización radical por transferencia de átomo (atom transfer radical polymerization, ATRP) [1] polimerización por radicales libres estable (stable free radical polymerization, SFRP) [2] y adición reversible por transferencia de fragmento (reversible addition fragmentation transfer, RAFT) [3].

Dado que varias de estas técnicas de polimerización, emplean solventes nocivos para el medio ambiente y los tiempos de reacción, en algunos casos son muy prolongados, lo que conlleva a un consumo importante de energía, surgió el empleo de la energía de microondas en las reacciones químicas como una alternativa factible para el cuidado del medio ambiente. Entre las principales ventajas de esta metodología respecto a los métodos convencionales pueden mencionarse: la disminución en los tiempos de reacción, la mejora en los rendimientos y en algunos casos, selectividad en los productos obtenidos [4] Por otro lado, trabajar en ausencia de solvente y con

menores tiempos de reacción constituye una clara ventaja desde el punto de vista económico y de la seguridad ambiental. La síntesis de polímeros utilizando esta novedosa metodología es relativamente nueva [5]. En particular la polimerización radical empleando energía de microondas de varios tipos de monómeros, incluyendo estireno [6] meta/acrilatos [7] y fumaratos de dialquilo [8] ha sido investigada.

Los reportes de polimerización radical controlada conducidos bajo condiciones de microondas son muy escasos [9] y los resultados frecuentemente parecen inconsistentes debido a las amplias variaciones en las condiciones de reacción empleadas.

En este contexto, el siguiente trabajo propone avanzar en el conocimiento de tales reacciones empleando un sistema de iniciación RAFT en reacciones de copolimerización estireno / fumarato de diisopropilo.

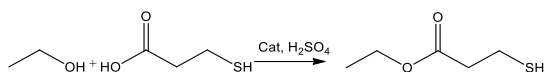
## 2. Procedimiento Experimental

### 2. 1. Síntesis de tritioester empleado como agente de transferencia RAFT (CTA)

La misma requirió dos etapas de síntesis:

### 2.1.1. Síntesis de 3-mercaptopropanoato de etilo (MPE) mediante la esterificación de ácido 3-mercaptopropanoico y etanol absoluto

El siguiente esquema muestra la reacción llevada a cabo:



**Esquema 1:** Reacción de ácido 3-mercaptopropanoico y etanol absoluto para dar 3-mercaptopropanoato de etilo (MPE)

La reacción previamente esquematizada fue llevada a cabo de la siguiente manera: se colocó 4,1 ml de etanol absoluto (Sintorgan, previamente tratado con tamiz molecular 3 Å) y 1,2 ml de ácido 3-mercaptopropanoico (Sigma Aldrich) en un balón de 25 ml se agitó y se observó homogeneidad de la solución. Finalmente se adicionó una mezcla de 4,0 ml de etanol absoluto y 0,1 ml de ácido sulfúrico utilizado como catalizador de la reacción. Se dejó reaccionando durante 6 horas.

La reacción se siguió por cromatografía en capa delgada (CCD) sembrando ácido 3-mercaptopropanoico como patrón, empleando cloroformo como fase móvil.

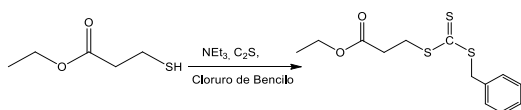
Al finalizar la reacción, se adaptó un equipo de destilación para eliminar el Etanol restante. La etapa de aislamiento se realizó mediante disolución de la mezcla de reacción en agua y extracción de la misma con 3 porciones de diclorometano. Finalmente se realizaron lavados con agua, solución de bicarbonato de sodio y agua nuevamente, se secó la fase orgánica y se llevó a sequedad.

La pureza del monómero se controló por cromatografía en capa delgada.

La caracterización se realizó mediante índice de refracción.

### 2.1.2. Síntesis de CTA mediante reacción de MPE con trietilamina, disulfuro de carbono y cloruro de bencilo

El siguiente esquema muestra la reacción llevada a cabo:



**Esquema 2:** Reacción de 3-mercaptopropanoato de etilo (MPE) con trietilamina, disulfuro de carbono y cloruro de bencilo para dar CTA.

En un balón de 100 ml de dos bocas, provisto de una ampolla de compensación, se agregó 0,57 gr de MPE obtenido en la reacción anterior, 13,0 ml de cloroformo (Anedra) y 2,0 ml de disulfuro de carbono (Baker Analyzed). Desde ampolla de compensación se adicionó gota a gota 4,7 ml de trietilamina en 9,0 ml de cloroformo, en un lapso de 1 hora. De igual forma, se adicionó gota a gota 2 ml de cloruro de bencilo

(Aldrich) en 9 ml de cloroformo durante 30 minutos y se dejó reaccionando durante 2 horas.

La reacción se siguió CCD sembrando cloruro de bencilo disuelto en cloroformo como patrón. El aislamiento se realizó vertiendo la mezcla de reacción sobre una solución de ácido clorhídrico al 10%. Luego se realizaron 3 extracciones con acetato de etilo. Se secó la fase orgánica y se llevó a sequedad.

La pureza del producto se controló por CCD y se identificó mediante CG-MS.

### 2.2. Síntesis de Polímeros: Poliestireno; Polifumarato de diisopropilo; Copolímero de fumarato de diisopropilo/estireno

Los Monómeros utilizados fueron: **(a)** Estireno (St) y **(b)** Fumarato de diisopropilo (FIP)

**(b)** Este monómero fue sintetizado a partir de isopropanol y ácido fumárico como se ha descripto previamente [4]

#### 2.2.1. Polimerización

La homopolimerización en masa, mediante un mecanismo RAFT a partir del agente de transferencia previamente sintetizado (CTA), St y FIP se llevó a cabo utilizando azobisisobutironitrilo (AIBN) y peróxido de benzoílo (PB) con el fin de estudiar el efecto del iniciador sobre la reacción. Para ello se colocaron las cantidades adecuadas de CTA, monómero (St, FIP o ambos según corresponda) e iniciador en un erlenmeyer de 25 ml adaptando en el estándar un septum. Se purgó con nitrógeno, en baño de hielo durante media hora por medio de una jeringa hipodérmica, ya que es esencial trabajar bajo atmósfera inerte para obtener resultados reproducibles.

Una vez que el erlenmeyer conteniendo la muestra alcanzó la temperatura ambiente, se colocó en el centro de un horno microondas (Zenith) y se irradió a diferentes potencias (140 W y 280 W) y a distintos tiempos (15 y 30 minutos).

Se detuvo la polimerización por enfriamiento y agregado de 5 ml de metanol. Se dejó en freezer durante 24 horas, se llevó a centrifuga a 5000 rpm durante 30 minutos, se descartó el sobrenadante realizando posteriormente el secado del producto precipitado.

El polímero se purificó por disolución con agitación magnética en 15 ml de Tolueno. Se dejó durante 24 horas y se re-precipitó sobre 40 ml de metanol. Se llevó a centrifuga a 5000 rpm durante 30 minutos, se descartó el sobrenadante realizando posteriormente el secado del polímero precipitado hasta peso constante en tambor de vacío.

La conversión se calculó gravimétricamente de la siguiente manera:

% Conversión = (masa de polímero X 100) / masa del monómero.

Los pesos moleculares promedio en peso y sus distribuciones fueron determinadas mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC).

### 3. Resultados y Discusión

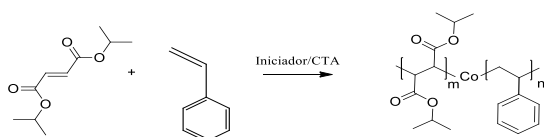
La pureza del éster (MPE) fue controlada por medición del índice de refracción obteniéndose un valor igual a 1,453 en comparación con 1,454 dato bibliográfico, lo cual indica una buena pureza del producto obtenido. El rendimiento de la reacción fue 30,40 %.

El CTA se identificó por MS.

MS:  $m/z$  = 255 ( $M^+ - C_{11}OS_3H_{11}$ ), 177 ( $M^+ - C_6O_2S_2H_9$ ), 133 ( $M^+ - C_5O_2H_9$ ), 91 ( $M^+ - CH_2C_6H_6$ ), 73 ( $M^+ - C_3O_2H_5$ )

La pureza del monómero FIP fue controlada por medición del índice de refracción obteniéndose un valor igual a 1,434 en comparación con 1,445 dato bibliográfico y se caracterizó por IR ( $cm^{-1}$ ): 1720 (C=O), 1640 y 980 (RHC=CHR), 1250 Y 110 (acyl-O-R).

El siguiente esquema muestra las reacciones de copolimerización llevadas a cabo:



**Esquema 3:** Polimerización estireno-co-fumarato de diisopropilo en presencia de CTA e iniciador

En la tabla 1 y 2 se muestran los porcentajes de conversión (%C), y las condiciones experimentales estudiadas para la homopolimerización de St y copolimerización de St y FIP respectivamente.

En cuanto a las homopolimerizaciones de FIP fueron ensayadas diversas variables experimentales tales como cambio en las relación de concentraciones  $[M]/[CTA]/[I]$ , en el tiempo de reacción, potencia e incluso se llevó a cabo la polimerización térmica a 60°C durante 3 días, pero no se logró la síntesis del polímero buscado.

**Tabla 1:** Ensayos de polimerización St (p), empleando AIBN como iniciador.

| p | $[M] / [CTA]$ | $[CTA] / [I]$ | t (min) | P (W) | %C    | IP  |
|---|---------------|---------------|---------|-------|-------|-----|
| 1 | 90            | 30            | 30      | 280   | 23,00 | 1,3 |
| 2 | 180           | 10            | 15      | 140   | 0,65  | 1,4 |

p: polímero; t: tiempo de irradiación; P: potencia; C: conversión; IP: índice de polidispersidad.

**Tabla 2:** Ensayos de copolimerización FIP/St (c), empleando AIBN como iniciador, donde  $[M]/[CTA]/[I]$  fue de 2300/14/1 y la relación de concentración para cada monómeros fue 1150/14/1

| c              | t (min)        | P/W ó T/°C | %C   |
|----------------|----------------|------------|------|
| 1 <sup>a</sup> | 15             | 140        | 0,23 |
| 2 <sup>b</sup> | 15             | 140        | 1,60 |
| 3              | 15             | 140        | 0,54 |
| 4 <sup>c</sup> | 3 <sup>d</sup> | 60         | 0,20 |

c: copolímero; t: tiempo de irradiación; P: potencia; T: temperatura; C: conversión.

<sup>a</sup> menor concentración de FIP:

$[FIP]/[CTA]/[I] = 575/14/1$

<sup>b</sup> sin CTA, <sup>c</sup> reacción térmica, <sup>d</sup> días

Si bien las variables experimentales son distintas, debido a que los ensayos 1 y 2 se realizaron de forma independiente, puede observarse la formación del poliestireno con bajo índice de polidispersidad, como es de esperar en reacciones del tipo RAFT.

Al comparar la reacción 1 con 2 se puede ver que en la 2 se obtuvo mayor conversión, lo cual es lo esperado ya que el mecanismo de polimerización en ese caso es radicalario convencional. En cuanto a la comparación de las reacciones 1 y 3 se obtiene menor conversión en la primera dado la menor concentración de FIP. Se conoce que dicho monómero tiene mayor tendencia a copolimerizar que a homopolimerizar, por ello cuando estamos en presencia de mayor [FIP], el %C aumenta. Se ve claramente que el calentamiento clásico convencional (4) es mucho menos eficiente que el calentamiento por microondas ya que se obtuvo un %C muy bajo luego de 3 días de reacción.

Se calculó el peso molecular ( $M_w$ ) para el homopolímero 1 de St dando un valor igual a 5800.

### 4. Conclusiones

A diferencia del FIP se logró homopolimerizar estireno con el nuevo CTA sintetizado.

Por otro lado la copolimerización de St/FIP debe ser optimizada de modo de obtener mayores conversiones y copolímeros de bajo índice de polidispersidad, empleando calentamiento por microondas.

### Referencias

- [1] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto. *Chem. Rev.* **101** (2001), 3689-3746.
- [2] R. Veregin, M. Georges, G. Hamer, P. Kazmaier. *Macromolecules*, **28** (1995), 4391-4398.
- [3] G. Moad, E. Rizzardo, S. Thang. *Acc. Chem. Res.* **41** (2008), 1133-1142.
- [4] M. S. Cortizo, S. Laurella, J. Alessandrini. *Radiation Physics and Chemistry*, **76** (7) (2007), 1140-1146.
- [5] D. Bogdal, P. Penczek, J. Pielichowski, A. Prociak. *Adv. Polym. Sci.* **163** (2003), 193-263.
- [6] H.L. Chia, J. Jacob, F. Boey. *J. Polym. Sci.* **34** (1996), 2087-2094.
- [7] T. Oberti, M. Lavecchia, M.S. Cortizo. *J. Polym. Res.* **18** (2011), 1293-1299.
- [8] M.S. Cortizo. *J. Appl. Polym. Sci.* **103** (2007), 3785-3791.E
- [9] Z. Cheng, Y. Zhang, X. Chen, W. Zhang, J. Wu, J. Zhu, X. Zhu. *Macromolecules* **40** (2007), 4809-4817.